

PAT-NO: JP404175293A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04175293 A

TITLE: METHOD FOR SELECTIVE CRYSTAL GROWTH

PUBN-DATE: June 23, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KAWASAKI, HIDEJI

TOKUNAGA, HIROYUKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

CANON INC

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP02304973

APPL-DATE: November 9, 1990

INT-CL (IPC): C30B025/04, C30B029/40 , H01L021/205

ABSTRACT:

PURPOSE: To enable highly selective crystal growth through vapor growth technique by using tantalum oxide as the non-forming surface for single crystal or polycrystal and by containing chlorine in a feedstock gas.

CONSTITUTION: Firstly, tantalum oxide 1 is formed as a mask on a nonforming surface portion for single crystal or polycrystal on the surface of a single crystal substrate 2. Thence, a feedstock gas 3 containing a group V raw material (e.g. AsH<sub>3</sub>), group III raw material (e.g. triethylgallium) and chlorine is fed to grow selectively group III-V

compound semiconductor  
crystal by vapor growth technique on the surface portion  
not masked with the  
tantalum oxide 1. Thereby, because of the presence of the  
chlorine in the  
feedstock gas, the tantalum oxide 1 will be gradually  
etched by the chlorine  
during crystal growth; therefore, through controlling the  
film thickness of the  
tantalum oxide 1, both the selective and whole growths can  
be performed within  
one growth process.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-175293

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>C 30 B 25/04  
29/40  
H 01 L 21/205

識別記号

5 0 2 J

庁内整理番号

7821-4G  
7821-4G  
7739-4M

⑬ 公開 平成4年(1992)6月23日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑭ 発明の名称 選択結晶成長方法

⑮ 特 願 平2-304973

⑯ 出 願 平2(1990)11月9日

⑰ 発 明 者 川 崎 秀 司 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
 ⑱ 発 明 者 徳 永 博 之 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
 ⑲ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
 ⑳ 代 理 人 弁理士 丸 島 儀 一 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

選択結晶成長方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 気相成長法を用いる選択結晶成長方法において、単結晶あるいは多結晶を形成しない非形成面として酸化タンタルを用い、塩素を含む原料ガスを供給することを特徴とする選択結晶成長方法。

(2) 結晶形成原料ガスと塩化水素とを供給する請求項1記載の選択結晶成長方法。

(3) 前記単結晶はⅢ-V族化合物半導体である請求項1記載の選択結晶成長方法。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はⅢ-V族化合物半導体の選択結晶成長方法に関する。

〔従来の技術〕

従来、GaAs(ガリウムヒ素)等のⅢ-V族化合物半導体の集積化あるいは高性能化のために、選

択的に限定された領域のみにGaAs等のⅢ-V族化合物半導体を形成する手法として、選択成長が用いられてきた。

これらの場合、酸化けい素、窒化けい素薄膜面上にGaAs等の化合物半導体が形成されにくいことを利用し、酸化けい素、窒化けい素薄膜面とGaAs単結晶面を用いて、この酸化けい素、窒化けい素上にGaAs単結晶あるいは多結晶を形成せずに、GaAs単結晶面上にGaAs単結晶を形成している。

〔発明が解決しようとしている課題〕

しかしながら、上記従来例では非形成面の面積が大きくなると酸化けい素、窒化けい素等のGaAs単結晶、多結晶を形成しない面上にGaAs単結晶核あるいは多結晶が形成されてしまう。

〔課題を解決するための手段〕

本発明の選択結晶成長方法は気相成長法を用いる選択結晶成長方法において、単結晶あるいは多結晶を形成しない非形成面として酸化タンタルを用い、塩素を含む原料ガスを供給することを特徴とする。

本発明は、選択成長を行う際に、塩素を含む原料ガスを供給し、単結晶あるいは多結晶を形成しない非形成面として、酸化けい素や窒化けい素に比べ、より速くエッチングされる酸化タンタルを用いるものである。

#### 〔作用〕

単結晶あるいは多結晶を形成しない非形成面とする酸化タンタルをエッチングする塩素を含む原料ガスを供給することにより、非形成面上に単結晶あるいは多結晶が生ずることを抑制し、選択性を向上できる。また、単結晶あるいは多結晶を形成しない面は成長中にエッチングされて行くため、酸化タンタルの膜厚を制御することにより、選択成長、全面成長を連続的に行うことが可能である。

#### 〔実施態様例〕

本発明の実施態様例を示す。

第1図に示すように基板表面に単結晶あるいは多結晶を形成しない非形成面部分に酸化タンタル1を形成し、単結晶を形成する部分にGaAs、InP、Si、AlGaAs、GaInAsP等の半導体結晶2が露出

力は一般には760Torr以下、望ましくは100Torr以下、最適には20Torr以下で行う。また、V族原料供給量/Ⅲ族原料供給量の比は一般には5~300、望ましくは10~200、最適には30~150で行い原料とともに供給するHClの供給モル量の全供給ガスに占める割合は一般には1~1000ppm、望ましくは1~500ppm、最適には5~100ppmとする。

また、EB蒸着法により酸化タンタルを形成する際、酸素供給量を変化させた試料を作成し、この後、MOCVD法を用いて、結晶形成処理を施し5cm角の酸化タンタル上に形成された単結晶核の密度を測定した。この結果を第2図に示す。これより、酸化タンタルの作成条件により、酸化タンタル上に形成される単結晶核の数は異なることが分かる。これは、酸化タンタルの組成により酸化タンタル上に形成される単結晶核の数が異なることを示していると考えられる。第2図が極小値を持っていることは、酸素の組成比が大きい場合には酸化タンタルのエッチングレートが小さくなりGaAsの形

した面を形成する。酸化タンタルの形成法としては、例えばEB（電子線）蒸着法、スパッタ法等を用いる。

つぎに、MOCVD法（有機金属化学気相成長法）あるいはVPE法（塩化物気相成長法）等のガス状の原料を用いた気相成長法を用いて、選択成長を行う。この時、V族原料としてAsH<sub>3</sub>、TBAs（ターシャルブチルアルシン）、TMAs（トリメチルアルシン）、PH<sub>3</sub>、TBP（ターシャルブチルホスフィン）等を用いる。また、Ⅲ族原料としては、TMG（トリメチルガリウム）、TEG（トリエチルガリウム）、TMA（トリメチルアルミニウム）、TEA（トリエチルアルミニウム）、TMIn（トリメチルインジウム）、TEIn（トリエチルインジウム）等の原料が用いられる。これらの原料と同時にHClガスを供給し、選択成長を行うのが望ましい。

MOCVD法を用いて選択成長を行う場合、以下のような条件で行う。

成長温度は一般には500~800℃、望ましくは570~760℃、最適には600~700℃で行い、圧

成を抑制することが出来なくなるためGaAs単結晶核が増加し、酸素の組成比が小さい場合には酸化タンタルの表面モロロジーが悪化するためにGaAs単結晶核が増加すると考えられる。ここで、MOCVD法を用いた結晶形成処理の条件は、まず、基板温度760℃、圧力100TorrでAsH<sub>3</sub>を $6 \times 10^{-4}$  mol/min.、水素を10ℓ/min.供給し、20分間表面処理を行う。その後基板温度780℃、圧力10Torrで原料ガスとしてAsH<sub>3</sub>を $4 \times 10^{-4}$  mol/min.、TMGを $1 \times 10^{-4}$  mol/min.、水素を10ℓ/min.、HClガスを $2 \times 10^{-4}$  mol/min.を20分供給した。

また、HCl供給量を変化させ、5cm角の酸化タンタル上に形成されるGaAs単結晶核の密度変化を測定した。また比較のためSi基板を熱酸化処理し得られた5cm角の酸化けい素上に形成されたGaAs単結晶核の数の変化を酸化タンタルと同時に結晶形成処理を施し調べた。この結果を第5図に示す。酸化タンタルはHCl供給量に対して極小値を持っていることが分かる。これはHCl供給量が

少ない場合には酸化タンタルのエッチングレートが小さくなりGaAsの形成を抑制することが出来なくなるためGaAs単結晶核が増加し、HCℓ供給量が多い場合にはエッチングレートが大きすぎるため、酸化タンタルの表面モロロジーが悪化するためにGaAs単結晶核が増加すると考えられる。ここで用いた酸化タンタルはEB蒸着により作成され、この時の酸素供給量は10cc/min.である。また、結晶形成処理はMOCVD法を用いて、まず、基板温度760℃、圧力100TorrでAsH<sub>3</sub>を $6 \times 10^{-4}$ mol/min.、水素を10ℓ/min.供給し、20分間表面処理を行う。その後基板温度780℃、圧力10Torrで原料ガスとしてAsH<sub>3</sub>を $4 \times 10^{-4}$ mol/min.、TMGを $1 \times 10^{-4}$ mol/min.、水素を10ℓ/min.、HCℓガスを $2 \times 10^{-4}$ mol/min.を20分供給した。

## 〔実施例1〕

本発明の実施例を示す。

第3図(a)に示すようにn型AℓGaAs<sub>5</sub>、GaAs<sub>6</sub>、p型AℓGaAs<sub>7</sub>、p型AℓGaAs<sub>8</sub>

力20Torrで原料ガスとしてAsH<sub>3</sub>を $4 \times 10^{-4}$ mol/min.、TMGを $1 \times 10^{-4}$ mol/min.、水素を10ℓ/min.、HCℓガスを $2 \times 10^{-4}$ mol/min.供給してGaAs9を選択成長した(1時間)。

非形成面としてSiO<sub>2</sub>を用いて、同一条件で成長した場合、SiO<sub>2</sub>上にGaAs単結晶核は50個/cm<sup>2</sup>であったのに対して、酸化タンタル上に形成されたGaAs単結晶核は20個/cm<sup>2</sup>であり、選択性が向上したことが示された。

## 〔実施例2〕

本発明の実施例を示す。

第4図(a)に示すようにSiドープのn型GaAs基板( $2 \times 10^{18}$ cm<sup>-3</sup>)9上に酸化タンタル1を200ÅをEB蒸着により蒸着した。ここで、EB蒸着の条件としては、バックグランドを10<sup>-6</sup>Torrまで真空にし、次にO<sub>2</sub>を10cc/min供給し、蒸着した。

第4図(b)に示すようにホトリソグラフィにより200μmピッチで2μmのラインを残したパターンを形成した。

を順次成長したn型GaAs基板4上に酸化タンタル1を1500ÅをEB蒸着により蒸着する。ここで、EB蒸着の条件としては、バックグランドを10<sup>-6</sup>Torrまで真空にし、次にO<sub>2</sub>を10cc/min.供給し蒸着した。

第3図(b)に示すようにホトリソグラフィにより200μmピッチで2μmのラインを抜いたパターンを形成した。

第3図(c)に示すようにIBEにより800μmのライン部の酸化タンタルを残し、500μmのライン部GaAsを表面に露出した。ここで、IBEの条件は、CF<sub>4</sub>を20cc/min.、O<sub>2</sub>を2cc/min.供給し、圧力10Pa、パワー100Wで20分間エッチングした。

第3図(d)に示すようにその後、レジスト15を取り去り、表面の清純化を行った。

第3図(e)に示すようにMOCVD法を用いて基板温度760℃、圧力100TorrでAsH<sub>3</sub>を $6 \times 10^{-4}$ mol/min.、水素を10ℓ/min.供給し、20分間表面処理を行う。その後基板温度760℃、圧

第4図(c)に示すようにIBEにより2μmのライン部以外の酸化タンタルを取り去り、GaAsを表面に露出させる。ここで、IBEの条件は、CF<sub>4</sub>を20cc/min.、O<sub>2</sub>を2cc/min.供給し、圧力10Pa、パワー100Wで3分間エッチングする。

第4図(d)に示すようにその後、レジスト15を取り去り、表面の清純化を行う。

第4図(e)に示すようにMOCVD法を用いて基板温度760℃、圧力100TorrでAsH<sub>3</sub>を $6 \times 10^{-4}$ mol/min.、水素10ℓ/min.供給し、20分間表面処理を行った。その後基板温度760℃、圧力20Torrで原料ガスとしてAsH<sub>3</sub>を $4 \times 10^{-4}$ mol/min.、TMGを $1 \times 10^{-4}$ mol/min.、水素を10ℓ/min.、HCℓガスを $2 \times 10^{-4}$ mol/min.、DEZnを $1 \times 10^{-4}$ mol/min.供給してp型GaAs( $1 \times 10^{18}$ cm<sup>-3</sup>)11を選択成長した(1時間)。

次に、連続的にDEZnをSiH<sub>4</sub>に切り換えて、 $1 \times 10^{-4}$ mol/min.供給し、n型GaAs( $1 \times 10^{18}$ cm<sup>-3</sup>)12を形成した(30分)。

第4図(f)に示すように次に、HCℓガスの供給を止め、TMA(トリメチルガリウム)を $3 \times 10^{-4}$  mol/min.供給し、TMG供給量を $7 \times 10^{-4}$  mol/min.、SiH<sub>4</sub>供給量を $5 \times 10^{-4}$  mol/min.に変え、n型AlGaAs<sub>5</sub>を形成する。次にTMAを $1 \times 10^{-4}$  mol/min.、TMGを $9 \times 10^{-4}$  mol/min.に変化させ、SiH<sub>4</sub>、TMAの供給を止め、GaAs<sub>6</sub>を形成する。次に、TMAを $3 \times 10^{-4}$  mol/min.、TMGを $7 \times 10^{-4}$  mol/min.に変え、DEZnを $5 \times 10^{-4}$  mol/min.供給し、p型AlGaAs<sub>7</sub>を形成する。次に、TMAの供給を止め、TMGを $7 \times 10^{-4}$  mol/min.、DEZnを $2 \times 10^{-4}$  mol/min.に変え、p型GaAs<sub>8</sub>を形成した。

第4図(g)に示すように成長表面にAu/Zn/Au電極13を、基板裏面にAuGe電極14を抵抗加熱蒸着した。

以上のように1回の成長で製作された埋め込み型発光素子の基本特性を測定した。酸化タンタルを形成した部分からの発光が観測され、他の部分での耐圧が5V有り、電流狭窄層が形成されていた。

〔発明の効果〕

以上説明したように、選択成長を行う際、マスクとして酸化タンタルを用い、原料ガスとともにHCℓガスを供給することにより、高選択性を得ることができるとともに、酸化タンタルの膜厚を制御することにより選択成長、全面成長を1つの成長プロセスの中で行うことができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明による結晶成長法説明図。

第2図は酸化タンタル作成条件による酸化タンタル上に形成されたGaAs単結晶核密度の変化を示す図。

第3図は本発明による結晶成長法実施例1を説明するための図。

第4図は本発明による結晶成長法実施例2を示すための図。

第5図はHCℓ供給量による酸化タンタル上に形成されたGaAs単結晶核密度の変化を示すための図。

1…酸化タンタル

2…GaAs(ガリウムヒ素)、InP(インジウムリン)、Si等の単結晶基板

3…V族原料、Ⅲ族原料、HCℓガス

4…n型GaAs(ガリウムヒ素)基板

5…n型GaAlAs(ガリウムアルミニウムヒ素)膜

6…GaAs(ガリウムヒ素)膜

7…p型GaAlAs(ガリウムアルミニウムヒ素)膜

8…p型GaAs(ガリウムヒ素)膜

9…n型GaAs(ガリウムヒ素)膜

10…エッチングされた酸化タンタル形成部

11…p型GaAs(ガリウムヒ素)膜

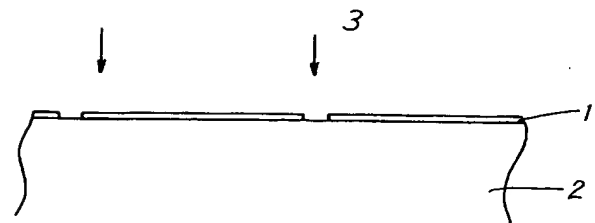
12…n型GaAs(ガリウムヒ素)膜

13…Au/Zn/Au電極

14…AuGe電極

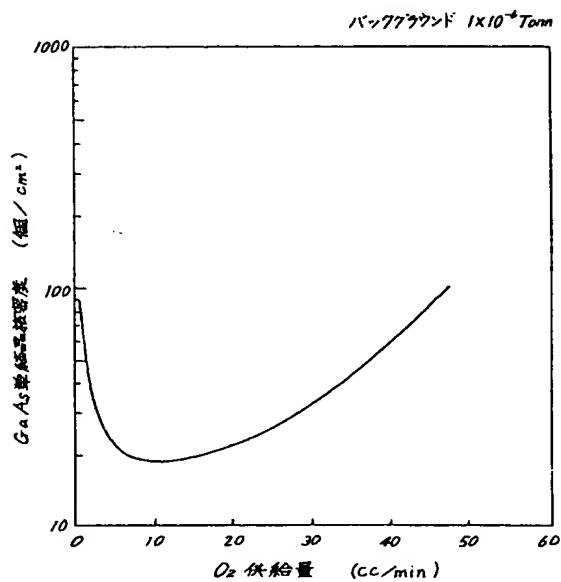
15…レジスト

## 第1図

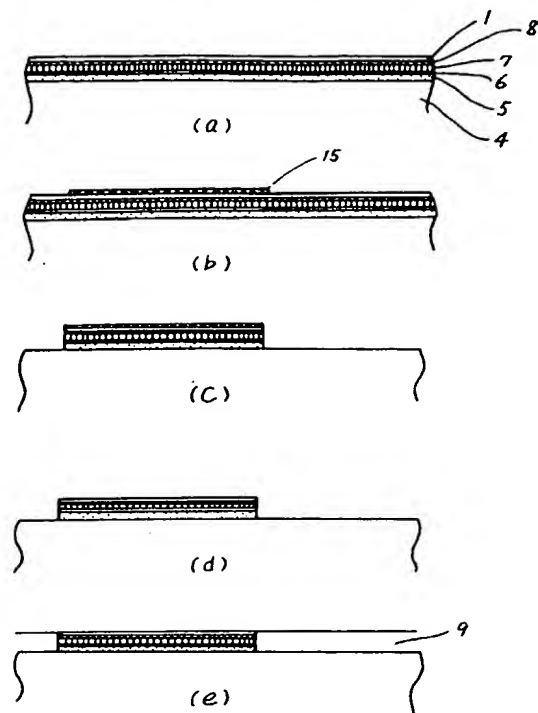


第 2 図

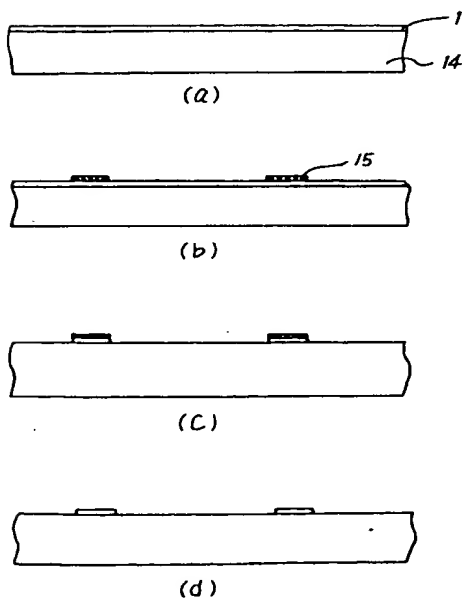
酸化タンタル作製条件による酸化タンタル上に  
形成された GaAs 単結晶膜密度の変化



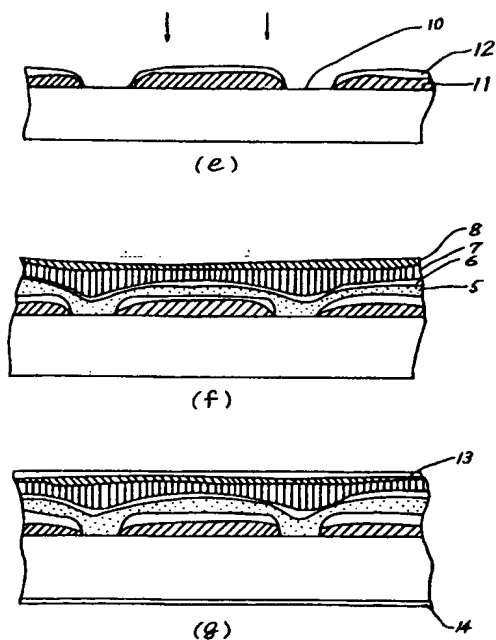
第 3 図



第 4 図



第 4 図



第 5 図

HCl 供給量による酸化タンタル上に形成  
された GaAs 単結晶核密度の変化

